

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 1 0 月 2 8 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 0 6 2 5 4 号

出 願 人

Applicant (s):

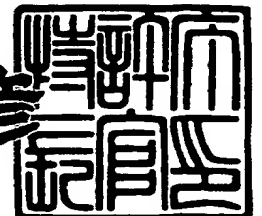
株式会社ブリヂストン



2 0 0 0 年 6 月 9 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 4 4 9 5 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 11442

【提出日】 平成11年10月28日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 B32B 27/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 5 - 5 - 5 6 3

 【氏名】 小林 太一

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市上水本町 1 - 1 0 - 1 6

 【氏名】 斉藤 伸二

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市上水本町 3 - 1 6 - 1 5 - 1 0 2

 【氏名】 吉川 雅人

【特許出願人】

 【識別番号】 000005278

 【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

 【識別番号】 100079304

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

 【識別番号】 100103595

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西川 裕子

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003207

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層体及び該積層体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ素樹脂と架橋型弾性接着体とが直接接合している積層体において、上記架橋型弾性接着体がシランカップリング剤の含有量が 0～0.1 質量%未満の第 1 の架橋型弾性接着体と、シランカップリング剤を配合してなる第 2 の架橋型弾性接着体とからなり、該第 1 の架橋型弾性接着体の一方の面に上記フッ素樹脂が直接接合していると共に、他方の面に第 2 の架橋型弾性接着体を直接接合してなることを特徴とする積層体。

【請求項 2】 第 2 の架橋型弾性接着体中のシランカップリング剤の配合量が 0.1～20 質量%である請求項 1 記載の積層体。

【請求項 3】 フッ素樹脂が表面処理されたものである請求項 1 又は 2 記載の積層体。

【請求項 4】 表面処理がコロナ放電処理である請求項 3 記載の積層体。

【請求項 5】 第 1 の架橋型弾性接着体がラジカル開始剤により架橋させたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の積層体。

【請求項 6】 第 1 の架橋型弾性接着体がエチレン-酢酸ビニル共重合体を主成分とするものである請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の積層体。

【請求項 7】 第 2 の架橋型弾性接着体がラジカル開始剤により架橋させたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の積層体。

【請求項 8】 第 2 の架橋型弾性接着体がエチレン-酢酸ビニル共重合体を主成分とするものである請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の積層体。

【請求項 9】 フッ素樹脂がエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体である請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項記載の積層体。

【請求項 10】 フッ素樹脂と架橋型弾性接着体とが直接接合している積層体を製造するに際し、上記フッ素樹脂にシランカップリング剤の含有量が 0～0.1 質量%未満の第 1 の架橋型弾性接着体の一方の面を貼り合わせると共に、該第 1 の架橋型弾性接着体の他方の面にシランカップリング剤を配合してなる第 2 の架橋型弾性接着体を貼り合わせ、一体化することを特徴とする積層体の製造方

法。

【請求項 1 1】 フッ素樹脂に第 1 の架橋型弾性接着体と第 2 の架橋型弾性接着体を貼り合わせた後、架橋させるようにした請求項 1 0 記載の積層体の製造方法。

【請求項 1 2】 フッ素樹脂がコロナ放電処理されたものである請求項 1 0 又は 1 1 記載の積層体の製造方法。

【請求項 1 3】 第 2 の架橋型弾性接着体中のシランカップリング剤の配合量が 0. 1 ～ 2 0 質量%である請求項 1 0 乃至 1 2 のいずれか 1 項記載の積層体の製造方法。

【請求項 1 4】 第 1 の架橋型弾性接着体をラジカル開始剤により架橋させる請求項 1 0 乃至 1 3 のいずれか 1 項記載の積層体の製造方法。

【請求項 1 5】 第 1 の架橋型弾性接着体がエチレン-酢酸ビニル共重合体を主成分とするものである請求項 1 0 乃至 1 4 のいずれか 1 項記載の積層体の製造方法。

【請求項 1 6】 第 2 の架橋型弾性接着体をラジカル開始剤により架橋させる請求項 1 0 乃至 1 5 のいずれか 1 項記載の積層体の製造方法。

【請求項 1 7】 第 2 の架橋型弾性接着体がエチレン-酢酸ビニル共重合体を主成分とするものである請求項 1 0 乃至 1 6 のいずれか 1 項記載の積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、建築物等の窓材や主に屋外の電気部材などに用いられる積層体及び該積層体の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

フッ素樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）等の架橋型弾性接着体とを直接接合してなる積層体は、建材表面や太陽電池などと貼り合わせ、表面保護、防汚性の付与、封止などに用いられている。

【0003】

この場合、フッ素樹脂と架橋型弾性接着体との間の接着性能は、接合時の初期接着力だけでなく、接着させた後の貯蔵安定性、例えば、使用環境上、架橋接着後の耐熱性、耐紫外線性などの耐候性も必要とされている。

【0004】

このため、フッ素樹脂と架橋型弾性接着体との接着性を良好にするべく様々な提案がなされており、例えば、フッ素樹脂に表面処理を行い、架橋型弾性接着体との接着性を向上させることが行われている。

【0005】

一方、架橋型弾性接着体に対しては、樹脂改質の目的でシランカップリング剤を配合することが行われている。

【0006】

しかしながら、本発明者は、シランカップリング剤の配合された架橋型弾性接着体は、上記表面処理されたフッ素樹脂との接着性が悪いという欠点を有していることを見出した。従って、この点の解決が要望された。

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、フッ素樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体等の架橋型弾性接着体とが直接強固に接合し、初期接着性、貯蔵安定性に優れる接着性能が付与された積層体及び該積層体の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、架橋型弾性接着体中のシランカップリング剤が接着性能を阻害していること、特にシランカップリング剤は、窒素コロナ放電処理等で表面処理が施されたフッ素樹脂表面との接着性を阻害する原因になっていることを知見した。

【0009】

そこで、更に検討を行ったところ、架橋型弾性接着体を実質的にシランカップリング剤を含まないその含有量が0～0.1質量%未満に制限された第1の層と

、シランカップリング剤を所定量配合した第 2 の層とを具備する少なくとも 2 層構造に形成すると共に、フッ素樹脂に直接接合する層を上記第 1 の層とし、かつこの第 1 の層に上記第 2 の層を直接貼り付ける構成とすることにより、フッ素樹脂と第 1 の架橋型弾性接着体と第 2 の架橋型弾性接着体とがそれぞれ強固に接合し、架橋型弾性接着体の改質要求に十分に應えることができ、初期接着力、貯蔵安定性が共に優れる接着性能を有し、表面保護性、防汚性、高透明性、部材封止性の要求に應え得る積層体を得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0010】

従って、本発明は、フッ素樹脂と架橋型弾性接着体とが直接接合している積層体において、上記架橋型弾性接着体がシランカップリング剤の含有量が 0 ～ 0.1 質量%未満の第 1 の架橋型弾性接着体と、シランカップリング剤を配合してなる第 2 の架橋型弾性接着体とからなり、該第 1 の架橋型弾性接着体の一方の面に上記フッ素樹脂が直接接合していると共に、他方の面に第 2 の架橋型弾性接着体を直接接合してなることを特徴とする積層体、及び該積層体の製造方法を提供する。

【0011】

以下、本発明について更に詳しく説明すると、本発明の積層体は、図 1 に示すように、フッ素樹脂 1 が一方の面に直接接合する第 1 の架橋型弾性接着体 2 と、該第 1 の架橋型弾性接着体 2 の他方の面に直接接合する第 2 の架橋型弾性接着体 3 とを具備してなる少なくとも 3 層構造に形成されたものである。

【0012】

ここで、フッ素樹脂 1 としては、公知のフッ素樹脂を使用することができ、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリフッ化ビニル (PVF)、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE)、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE) などが挙げられ、

積層体の使用用途に応じて種々選定し得る。

【 0 0 1 3 】

本発明においては、特にエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の使用が好適で、熱可塑性で、成形加工性、耐熱性、耐薬品性、電気特性（誘電特性）、非粘着性、耐摩擦性、カットスルー抵抗、耐放射性抵抗性、紫外線透過性、赤外線吸収性及びこれらの各特性のバランスに優れているため、屋外で用いられる電気部材の表面材として好適に使用できる。

【 0 0 1 4 】

本発明において、上記フッ素樹脂には接着力を高めるため、予め表面処理を施すことが好ましく、表面処理方法は、公知の方法を挙げることができるが、例えば、ナトリウム処理、サンドブラスト処理、火焰処理、コロナ処理、低圧プラズマ処理、スパッタエッチング処理、放射線照射処理等が挙げられ、特にコロナ放電処理が好ましい。

【 0 0 1 5 】

この場合、コロナ放電処理は、例えば、大気圧下で公知のガスをコロナ放電を発生させる部分に吹きつける方法や、コロナ放電部をポリマーシート等で覆い、シールした上で内部のガスを外部より導入置換する方法などを採用でき、更にこれら方法を併用してもよい。また、使用するガスとしては、窒素、アルゴン、炭酸ガス、ヘリウム、テトラフルオロメタンなどを挙げることができるが、とりわけ窒素ガスが安価で、危険性もなく処理を行うことができるので好適である。酸素濃度は、通常 4 ～ 1 5 0 p p m、好ましくは 4 ～ 1 0 0 p p m、更に好ましくは 4 ～ 5 0 p p m になるように調節することが推奨される。なお、酸素濃度は、ガルバニ電池式の濃度計で測定することができる。

【 0 0 1 6 】

本発明の架橋型弾性接着体は、図 1 に示されるように、シランカップリング剤の含有量が 0 ～ 0. 1 質量%未満の第 1 の架橋型弾性接着体 2 と、シランカップリング剤を所定量配合してなる第 2 の架橋型弾性接着体 3 とを有する少なくとも 2 層構造に形成されるもので、いずれの架橋型弾性接着体もシランカップリング剤の含有量以外の条件は同様にすることができる。

【0017】

ここで、第1及び第2の架橋型弾性接着体は、上記フッ素樹脂1に第1，第2の順に積層されてなるものである。第1及び第2の架橋型弾性接着体組成物は、いずれもシート状などの形態で用いることができ、上記フッ素樹脂に第1，第2の順に積層した後、これを架橋させ、フッ素樹脂と一体化することができる。

【0018】

本発明の積層体を封止材として用いる場合、材料の架橋型弾性接着体組成物として、エチレン-酢酸ビニル共重合体組成物を好適に使用することができ、エチレン-酢酸ビニル共重合体を主成分として用いる場合には、酢酸ビニル含量が5～50質量%、特に10～45質量%のものを好適に使用することができる。

【0019】

上記第1及び第2の架橋型弾性接着体組成物は、上述した組成物に有機過酸化物及び／又は光増感剤を配合した熱及び／又は光硬化性の架橋型弾性接着体とすることが好ましく、有機過酸化物としては、70℃以上の温度で分解してラジカルを発生するものであればいずれのものも使用可能であるが、半減期10時間の分解温度が50℃以上のものが好ましい。

【0020】

使用可能な有機過酸化物としては、例えば2，5-ジメチルヘキサン-2，5-ジハイドロパーオキサイド、2，5-ジメチル-2，5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、2，5-ジメチル-2，5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジクミルパーオキサイド、 α ， α' -ビス（*t*-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、*n*-ブチル-4，4'-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）バレレート、1，1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、1，1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシベンズエート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、メチルエチルケトンパーオキサイド、2，5-ジメチルヘキシル-2，5-ビスパーオキシベンゾエート、ブチルハイドロパーオキサイド、*p*-メタンハイドロパーオキサイド、*p*-クロルベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、ヒ

ドロキシヘプチルパーオキサイド、クロルヘキサノンパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、クミルパーオキシオクトエート、サクシニクアシッドパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、 ϵ -ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)、 m -トルオイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイドなどが挙げられる。有機過酸化物としては、これらのうちの少なくとも1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができ、通常、前記共重合体100質量部に対し0.1~10質量部添加して用いることができる。

【0021】

また、エチレン-酢酸ビニル共重合体の光硬化のために光増感剤を添加する場合、光増感剤としてはラジカル光重合開始剤が好適に用いられる。ラジカル光重合開始剤のうち、水素引き抜き型開始剤として、例えばベンゾフェノン、オルソベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、エチル-4-(ジエチルアミノ)-ベンゾエート等が用いられる。またラジカル光重合開始剤のうち、分子内開裂型開始剤として、ベンゾインエーテル、ベンジルジメチルケタールなど、 α -ヒドロキシアルキルフェノン型として、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、アルキルフェニルグリオキシレート、ジエトキシアセトフェノンなど、また α -アミノアルキルフェノン型として、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1など、またアシルフォスフィンオキサイドなどが用いられる。光増感剤としては、これらのうち少なくとも1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができ、前記共重合体100質量部に対し0.1~10質量部添加して用いることができる。

【0022】

なお、上記光増感剤に加え、必要により上記した有機過酸化物を配合してもよく、これによって光硬化と共に熱硬化を併用することができる。

【0023】

本発明の第1及び第2の架橋型弾性接着体組成物には、必要に応じ、更に接着性の点からアクリロキシ基含有化合物、メタクリロキシ基含有化合物、アリル基含有化合物、エポキシ基含有化合物、炭化水素樹脂などを配合することができる。

【0024】

ここで、上記アクリロキシ基、メタクリロキシ基含有化合物としては、アクリル酸又はメタクリル酸誘導体、例えばそのエステルを用いることができる。エステルのアルコール残基としては、メチル基、エチル基、ドデシル基、ステアリル基、ラウリル基のような炭素数1～24、特に1～18のアルキル基のほかに、シクロヘキシル基等の炭素数3～6のシクロアルキル基や、テトラヒドロフルフリル基、アミノエチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル基等のハロゲン置換、水酸基置換、アミノ基置換などの置換アルキル基（アルキル基の炭素数1～24、特に1～18）、グリシジル基などを挙げることができる。更に、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等の多官能アルコールとのエステルも同様に用いることができる。

【0025】

また、アリル基含有化合物としては、ジアリルフタレート、ジアリルフマレート、ジアリルヌレエート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレートなどを用いることができる。

【0026】

なお、これら化合物は、1種を単独で又は2種以上を併用して使用できるが、その配合量は、前記共重合体100質量部に対し50質量部以下で十分であり、通常0.1～50質量部、特に0.5～20質量部である。

【0027】

また、エポキシシラン以外のエポキシ基含有化合物を接着促進剤として添加することもできる。このようなエポキシ基含有化合物としては、トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチレン）イソシアヌレート、ネオペンチルグリコールジ

グリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェノールポリオキシエチレン（5モル）グリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸グリシジルエステル、グリシジルメタクリレート、ブチルグリシジルエーテル等が挙げられる。また、エポキシ基を含有したポリマーをアロイ化したものを用いることによっても同様の効果を得ることができる。これらエポキシ基含有化合物は、1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができ、添加量は、上記共重合体100質量部に対し通常0～20質量部、特に0.1～20質量部で十分である。

【0028】

なおまた、エチレン-酢酸ビニル共重合体100質量部に対し、炭化水素樹脂を0～200質量部、好ましくは5～150質量部、より好ましくは10～100質量部添加してもよい。この炭化水素樹脂は、天然系樹脂、合成系樹脂のいずれでも差し支えない。

【0029】

天然樹脂系では、ロジン、ロジン誘導体、テルペン系樹脂が好適に用いられる。ロジンとしてはガム系樹脂、トール油系樹脂、ウッド系樹脂を用いることができる。ロジン誘導体としてはロジンをそれぞれ水素化、不均化、重合、エステル化、金属塩化したものを用いることができる。テルペン系樹脂では α -ピネン、 β -ピネンなどのテルペン樹脂のほか、テルペンフェノール樹脂を用いることができる。また、その他の天然樹脂としてダンマル、コーバル、シェラックを用いてもよい。一方、合成樹脂系では、石油系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂が好適に用いられる。石油系樹脂では脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、水素化石油樹脂、純モノマー系石油樹脂、クマロンインデン樹脂等を用いることができる。フェノール系樹脂ではアルキルフェノール樹脂、変性フェノール樹脂を用いることができる。キシレン系樹脂ではキシレン樹脂、変性キシレン樹脂を用いることができる。

【0030】

以上の添加剤のほか、老化防止剤、染料、加工助剤、紫外線吸収剤等を添加してもよい。

【0031】

本発明において、第1の架橋型弾性接着体は、上記材料を適宜調節して製造することができるが、シランカップリング剤の含有量が0～0.1質量%未満である実質的にシランカップリング剤を含まないものであることが要求され、シランカップリング剤の含有量が多いと、上記表面処理されたフッ素樹脂との接着を強固にできない。

【0032】

また、本発明の第2の架橋型弾性接着体は、シランカップリング剤を必須成分として配合してなるもので、第2の架橋型弾性接着体中の配合量は、通常、材料中に0.1～20質量%、好ましくは0.1～10質量%、更に好ましくは0.5～2質量%配合されることが推奨される。配合量が少ないと被着体に対し接着力が低下する場合があります、多いとシランカップリング剤が接着体表面にブリードし、貯蔵安定性が低下する場合があります。

【0033】

上記シランカップリング剤としては公知のものが挙げられ、例えば、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0034】

本発明の架橋型弾性接着体を得るには、上述した各材料を第1の架橋型弾性接着体はシランカップリング剤の含有量が0～0.1質量%未満で、また第2の架橋型弾性接着体はシランカップリング剤を所定量配合して、ロールミルやニーダー等の混練り機で均一混合した後、カレンダーロール、T-ダイ押し出し機、イ

ンフレーション等の製膜装置により、希望の幅、膜厚に製膜することができる。

【0035】

ここで、膜厚については、第1及び第2の架橋型弾性接着体は、それぞれ1～1000 μ mとすることが好ましく、更に好ましくは5～800 μ mである。

【0036】

このようにして製膜された架橋型弾性接着体層は、前記フッ素樹脂、特にコロナ放電処理されたフッ素樹脂と、例えば熱プレスによる貼り合わせ法などにより、第1及び第2の架橋型弾性接着体の順に又は予め全てを積層して一体化することができる。この場合、エチレン-酢酸ビニル共重合体を熱硬化させるには、用いる有機過酸化物の種類に依存するが、通常70～170℃、特に70～150℃の温度範囲にて、通常2～60分、特に5～30分の加熱とすることができる。硬化は1～5000kPa、好ましくは10～2000kPaの加圧下で加熱を行うことが接着性の点で好ましい。一方、光硬化させる場合は、水銀ランプ等により紫外線を積層体に照射することにより硬化を行うことができる。また、硬化時間短縮や硬化度向上のために、予め積層体を40～120℃に加温しながらこれに紫外線を照射してもよい。

【0037】

なお、本発明の積層体は、例えば建築物等の窓材や主に屋外で用いられる電気部材などとして使用されるが、この場合、この積層体の製造に際し、フッ素樹脂と架橋型弾性接着体の直接接合以外の工程は常法によって行うことができる。

【0038】

【実施例】

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0039】

〔実施例、比較例〕

フッ素樹脂フィルムとして下記のエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体フィルム(100 μ m厚)を用い、下記方法でコロナ放電処理を行った。

【0040】

フッ素樹脂フィルム

ダイキン工業（株）製、ネオフロン E T F E EF-0100

コロナ放電処理

コロナ処理装置の放電電極（30cm幅）をアクリル樹脂製の容器で覆い、大気圧下、窒素ガスを10L/minで、タンテック社製HV05-2型電源を用い、コロナ出力250W、フィルムの移動速度1mm/minで処理した。

【0041】

一方、下記配合の組成物を使用して架橋型弾性接着体を得、得られた架橋型弾性接着体を表1及び図2～4に示す3種類の積層構成とした。なお、架橋型弾性接着体中のシランカップリング剤の配合量は、表1に示す通りである。

架橋型弾性接着体組成物（エチレン-酢酸ビニル共重合体組成物）

ウルトラセン634*	100	質量部
トリアリルイソシアヌレート	2	
1, 1-ビス（t-ブチルパーオキシ）		
3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン	2	

*ウルトラセン634：東ソー（株）製のエチレン-酢酸ビニル樹脂，
酢酸ビニル含有率26質量%

【0042】

積層体1（図2及び図5）

上記コロナ放電処理したフッ素樹脂フィルムA上に、架橋型弾性接着体Bの一方の面を貼り合わせ、次いで、Bの他方の面に架橋型弾性接着体Cを貼り合わせ、更に架橋型弾性接着体CのBを貼り合わせた面と反対の面に100μmの厚さのポリエステルフィルムDを貼り合わせ、接着評価用サンプルとした。

【0043】

積層体2（図3及び図6）

上記積層体1と同様のコロナ放電処理されたフッ素樹脂フィルムA上に、架橋型弾性接着体B、架橋型弾性接着体Cを積層体1と同様にして貼り合わせ、更に、架橋型弾性接着体CのBを貼り合わせた面と反対の面に焼き付け塗装ステンレス板Eを貼り合わせ、接着評価用サンプルとした。

【0044】

積層体3（図4及び図7）参考例

架橋型弾性接着体Bの一方の面を非接着状態にし、他方の面のみに架橋型弾性接着体Cの一方の面を貼り合わせ、更に、架橋型弾性接着体Cの他方の面に焼き付け塗装ステンレス板Eを貼り合わせ、接着評価用サンプルとした。

【0045】

上記積層体1～3について、それぞれ150℃、15分、1000kPaで熱プレスし、上記架橋型弾性接着体を硬化一体化し積層体を完成させた。

【0046】

得られた各積層体の接着力をオートグラフ（島津製作所製AGS-100D）を使用して測定した。

【0047】

積層体1については、図5に示したように、Tピール剥離での評価を行った。積層体2、3については、それぞれ図6、7に示したように、180°の剥離での接着評価を行った。なお、各積層体の剥離試験は、いずれの積層体についても引張り速度50mm/min、室温23℃（±1℃）の条件にて行った。

【0048】

剥離サンプルの判定基準は、サンプルの構成が異なるため、次のように設定した。積層体1については50N/25mm以上、積層体2については70N/25mm以上、積層体3については30N/25mm以上のものを合格ラインとして○、それ以外のものを×とした。結果を表1に示す。なお、比較のため、架橋型弾性接着体B、Cのシランカップリング剤の配合量が表1に示すように本発明と異なる場合の接着力についても実施例と同様に測定し、評価を行った。結果を表1に併記する。

【0049】

【表 1】

	シランカップリング剤配合量 (質量%)		初期接着力 (N/25mm) 及び評価					
	架橋型弾性接着体 B	架橋型弾性接着体 C	積層体 1		積層体 2		積層体 3 *	
実施例	0	1	53	○	76	○	32	○
比較例	0	0	51	○	37	×	23	×

* 積層体 3 の接着力及び評価は、架橋型弾性接着体 C とステンレス板 E との接着性を評価した参考例である。

【0 0 5 0】

〔実験例〕

コロナ放電処理されたフッ素樹脂と、該フッ素樹脂に直接貼り付けた架橋型弾性接着体との接着性について、下記の通り実験を行った。

【0 0 5 1】

上記実施例と同様の架橋型弾性接着体組成物を使用し、表 2 に記載のシランカップリング剤の組成とし、実施例と同様のコロナ放電処理を施したフッ素樹脂に貼り付けて 2 層構造の積層体を得た。

【0 0 5 2】

得られた積層体について、初期接着力と 1 ヶ月後の接着力を調べた。また、初期接着力に対する 1 ヶ月後の接着力の割合を貯蔵安定性として算出し、50%以上のものを良好な接着力が保持されるものとして○、50%未満のものを接着力が劣るものとして×と評価した。結果を表 2 に示す。

【0 0 5 3】

【表 2】

	シランカップリング剤含有量 (質量%)	接着力 (N/25mm)		貯蔵安定性 (%)	判定
		初期接着力	1 ヶ月後		
実験例 1	0	56	53	89	○
実験例 2	2.0	45	15	33	×

【0 0 5 4】

【発明の効果】

本発明の積層体は、フッ素樹脂と架橋型弾性接着体とが強固に接着し、初期接着力、貯蔵安定性の双方に優れた接着性能が付与され、建築物等の窓材や主に屋外の電気部材などに用いられる積層体として幅広い用途に使用し得る積層体であり、また、本発明の製造方法によれば、接着性、貯蔵安定性に優れた積層体を簡単かつ確実に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施例を示す断面図である。

【図 2】

本発明の実施例の積層体 1 を示す断面図である。

【図 3】

本発明の実施例の積層体 2 を示す断面図である。

【図 4】

本発明の実施例の積層体 3 を示す断面図である。

【図 5】

上記積層体 1 の剥離試験を示す説明図である。

【図 6】

上記積層体 2 の剥離試験を示す説明図である。

【図 7】

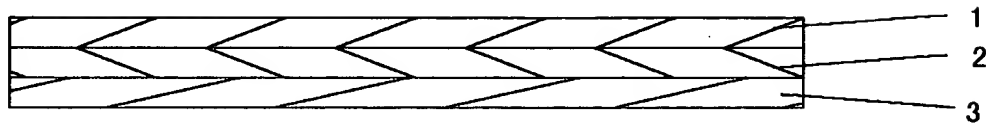
上記積層体 3 の剥離試験を示す説明図である。

【符号の説明】

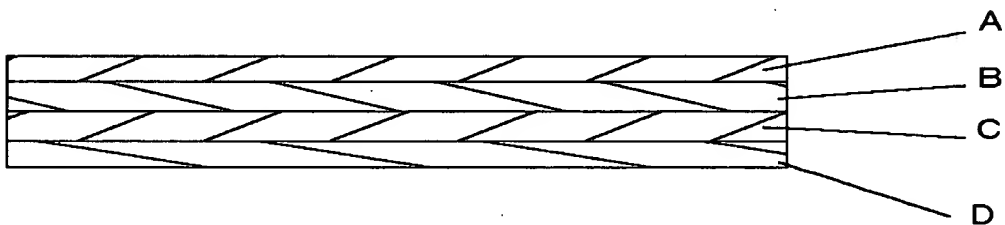
- 1 フッ素樹脂
- 2 第 1 の架橋型弾性接着体
- 3 第 2 の架橋型弾性接着体

【書類名】 図面

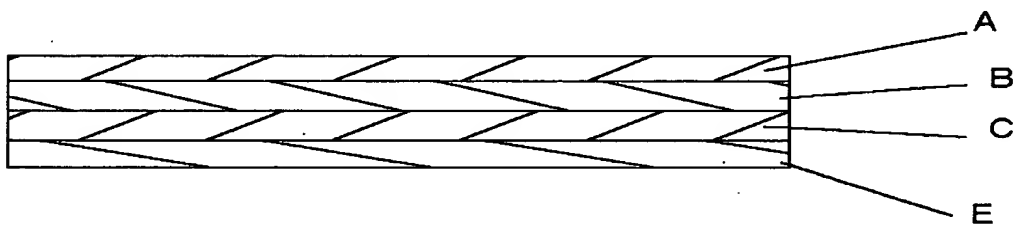
【図 1】



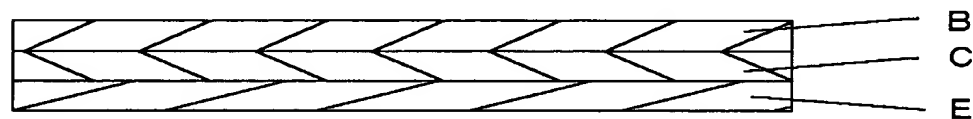
【図 2】



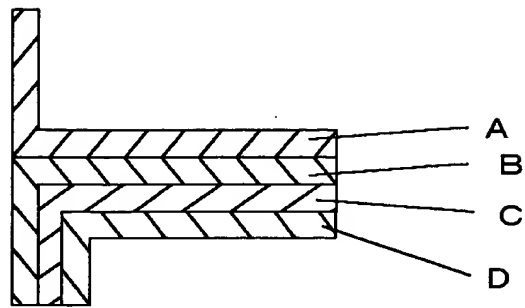
【図 3】



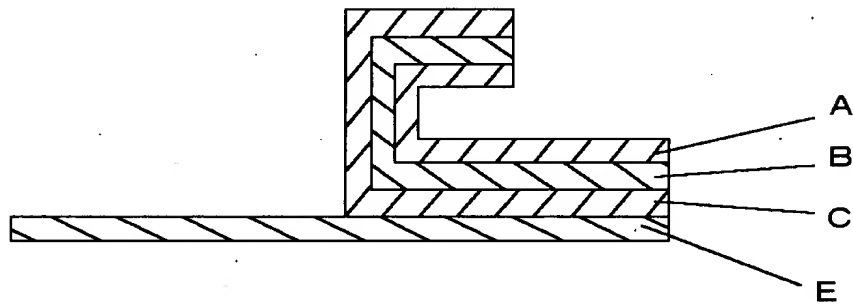
【図 4】



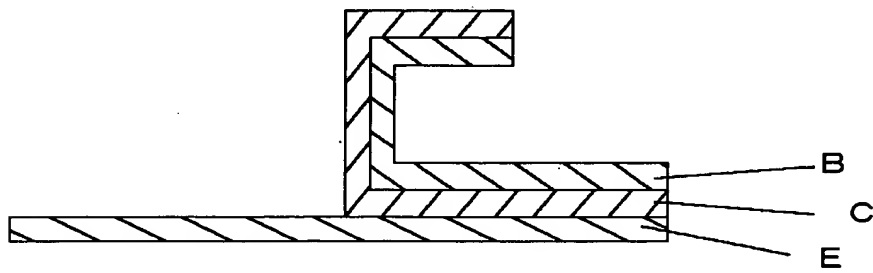
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 フッ素樹脂と架橋型弾性接着体とが直接接合している積層体において、上記架橋型弾性接着体がシランカップリング剤の含有量が0～0.1質量%未満の第1の架橋型弾性接着体と、シランカップリング剤を配合してなる第2の架橋型弾性接着体とからなり、該第1の架橋型弾性接着体の一方の面に上記フッ素樹脂が直接接合していると共に、他方の面に第2の架橋型弾性接着体を直接接合してなることを特徴とする積層体及び該積層体の製造方法を提供する。

【効果】 本発明の積層体は、フッ素樹脂と架橋型弾性接着体とが強固に接着し、初期接着力、貯蔵安定性双方に優れた接着性能が付与され、建築物等の窓材や主に屋外の電気部材などに用いられる積層体として幅広い用途に使用し得る積層体であり、また、本発明の製造方法によれば、接着性、貯蔵安定性に優れた積層体を簡単かつ確実に製造することができる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区京橋1丁目10番1号
氏 名 株式会社ブリヂストン